



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 54 376.3

Anmeldetag: 15. November 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme

IPC: C 08 G, C 09 D, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Letang

Raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme

Die Erfindung betrifft neue blockierte Polyurethan-Prepolymere, ein Verfahren zu deren Herstellung und daraus hergestellte raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme und deren Verwendung.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Polyamin-/Epoxidharz-Systeme zeichnen sich beispielsweise durch exzellente Metallhaftung, sehr gute Chemikalienbeständigkeit und hervorragende Korrosionsschutzeigenschaften aus. Bei lösemittelhaltigen Formulierungen und Pulverlacksystemen können durch den Einsatz von Epoxidharzen mit hohen Molmassen und/oder Polyaminoamiden, z.B. auf der Basis von Dimerfettsäuren als Härter, vernetzte Filme mit hoher Flexibilität erhalten werden. Beschichtungen auf der Basis von lösemittelfreien Flüssigharzen und lösemittelfreien, aminischen Härtern sind aufgrund der niedrigen Molmassen der Epoxidharze und der daraus resultierenden hohen Netzwerkichte sehr spröde. Daher werden in lösemittelfreien Formulierungen z.B. Teerersatzstoffe wie Cumaronharze zur Plastifizierung eingesetzt. Insbesondere bei Verwendung größerer Mengen an Kohlenwasserstoffharzen neigen derartige Beschichtungen, infolge Migration der nichtfunktionalen Bestandteile, allerdings zur Langzeitversprödung.

Eine gute und dauerhafte Elastifizierung der Epoxidharze lässt sich durch Kombination mit Polyurethanen erreichen. So wurden z.B. in der DE-A 23 38 256 hochmolekulare, aminterminierte Polyetherurethanharnstoffe durch Reaktion von freien Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit Aminen in stark verdünnten Lösungen hergestellt und anschließend mit Epoxidharzen ausgehärtet. Der Einsatz der hierzu erforderlichen, insbesondere aromatischen Lösungsmittel, ist in der Praxis sowohl vom technischen als auch physiologischen Standpunkt jedoch nachteilig. Andererseits ist die Viskosität der lösemittelfreien Reaktionsprodukte, wie sie gemäß der DE-A 23 38 256 gezielt hergestellt wurden, für die Anwendungen in der Praxis zu hoch.

In der DE-A 24 18 041 wird ein Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden beschrieben, in welchem Epoxid- mit Aminverbindungen umgesetzt werden, die durch Hydrolyse prepolymerer Ketimine bzw. Enamine erhalten werden. Mit diesem Verfahren sind chemikalienfeste, gut haftende Duomere mit verbesserten Eigenschaften herstellbar. Nachteilig an dem beschriebenen Verfahren ist der hohe verfahrenstechnische Aufwand.

Die DE-A 21 52 606 beschreibt Reaktivsysteme auf Basis Alkylphenol-blockierter Polyisocyanate und Polyamine, die gegebenenfalls auch in Kombination mit Epoxidharzen ausgehärtet werden können. Auch diese Reaktivsysteme sind mit einigen anwendungstechnischen Nachteilen behaftet, z.B. haben die Reaktivsysteme eine relativ hohe Viskosität und das freiwerdende Blockierungsmittel ist von vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht, was dazu führt, dass es mit der Zeit aus der Beschichtung auswandert und die Haftung der Beschichtung zum Substrat nicht mehr ausreichend ist.

Um eine gezielte Reaktion von Polyisocyanat-Prepolymeren mit überschüssigen Mengen Diamin zu ermöglichen, wurde daher vielfach vorgeschlagen, die Polyisocyanate in blockierter Form einzusetzen, so z.B. beschrieben in CA-A 219 986, EP-A 293 110 oder EP-A 082 983. Dort werden als bevorzugte Blockierungsmittel Phenole oder substituierte Phenole eingesetzt. Nach erfolgter Reaktion mit den Polyaminen können diese Substanzen aufgrund ihres hohen Siedepunktes aber nicht oder nur unvollständig destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das Verbleiben der gegebenenfalls substituierten Phenole in der Abmischungen oder in der Kunststoffmasse führt aber zu den bereits beschriebenen Nachteilen.

In der EP-A 0 457 089 werden dagegen sekundäre Amine mit vorzugsweise niedrigem Siedepunkt als Blockierungsmittel eingesetzt. Verbleiben diese Amine nach der Deblockierung in der Reaktionsmischung, kommt es leicht zu einer Geruchsbelästigung. Nach dem Einsatz in Epoxid-Systemen kann das sekundäre Amin zwar prinzipiell in das System eingebaut werden, diese Reaktion verläuft jedoch gerade bei tie-

fen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) relativ langsam, wodurch ein Teil der Amine die Beschichtung verlassen wird. In einer besonders bevorzugten Anwendung wird das aminische Blockierungsmittel nach der Deblockierung aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Diese Verfahrensweise führt zwar zu Produkten ohne Geruchsbelästigung, ist aber sehr aufwendig und somit teuer.

Aus der US-A 6,060,574 sind darüber hinaus reaktive Zusammensetzungen bekannt, welche aus reversibel blockierten organischen Polyisocyanaten und mindestens einem Polyamin mit mindestens zwei primären Aminogruppen bestehen und gegebenenfalls zusätzlich noch eine Oxirangruppen-haltige Verbindung enthalten. Als Blockierungsmittel für die organischen Polyisocyanate werden Kohlenwasserstoff-Harze mit phenolischen OH-Gruppen eingesetzt. Derart blockierte Polyisocyanate zeichnen sich durch eine deutlich reduzierte Reaktivität gegenüber Polyaminen aus, verglichen mit Alkylphenol-blockierten Polyisocyanaten. Als organische Polyisocyanate können Prepolymere eingesetzt werden, die durch Umsetzung von Polyhydroxy-Verbindungen mit einem Überschuss von Di- oder Polyisocyanaten erhalten werden. Als Polyhydroxy-Verbindungen können z.B. Polyetherpolyole eingesetzt werden, die durch Alkoxylierung geeigneter Starter-Moleküle (z.B. monomere Polyole) zugänglich sind. Die beschriebenen Polyetherpolyole weisen jedoch häufig den Nachteil auf, dass, bedingt durch das Herstellverfahren, die Produkte basisch oder sauer sind (Start der Alkoxylierung z.B. mit KOH, danach Zugabe von Säure). Dies kann sich nachteilig auf die beschriebenen Reaktivsysteme auswirken und z.B. die Lagerstabilität deutlich reduzieren. Darüber hinaus weisen die mit Basen gestarteten Polyetherpolyole meist eine große Menge ungesättigter Endgruppen und eine breite Molekulargewichtsverteilung auf. Die ungesättigten Endgruppen werden durch die basenkatalysierte Isomerisierung von Propylenoxid zu Allylalkohol, gebildet, bewirken den Kettenabbruch und die Reduzierung der OH-Funktionalität. Die durch die ungesättigten Endgruppen reduzierte OH-Funktionalität ist sowohl für die mechanischen Eigenschaften als auch die Verträglichkeit in den Reaktivsystemen von großem Nachteil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von neuen blockierten Polyurethan-Prepolymeren, die sich problemlos zu Reaktivsystemen verarbeiten lassen, die lösemittelfrei und raumtemperaturhärtend sind. Die aus diesen Reaktivsystemen hergestellten Beschichtungen sollten eine gute Haftung, insbesondere Nasshaftung, Chemikalienbeständigkeit, Schlag- und Stoßfestigkeit bei gleichzeitiger Flexibilität und Elastizität aufweisen. Dabei sollten die blockierten Polyurethan-Prepolymere mit den anderen Bestandteilen des Reaktivsystems besonders gut verträglich sein.

Es wurde nun gefunden, dass insbesondere blockierte Polyurethan-Prepolymere auf Basis von speziellen Polyetherpolyolen, hergestellt mittels DMC-Katalyse, sich besonders gut zu Reaktivsystemen, die Polyamine und gegebenenfalls Oxirangruppen aufweisende Verbindungen enthalten, verarbeiten lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von blockierten Polyurethan-Prepolymeren durch Umsetzung von

a) ein oder mehreren Di- oder Polyisocyanaten mit
b) ein oder mehreren Polyetherpolyolen, die einen Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalenten pro Gramm Polyol, (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69), eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,1 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität von größer oder gleich 1,9 aufweisen,

zu einem NCO-funktionellen Polyurethan-Prepolymer und anschließender Blockierung der NCO-Gruppen mit

c) mindestens einem phenolische OH-Gruppen aufweisendes Kohlenwasserstoff-Harz und/oder einem gegebenenfalls substituierten Phenol.

30

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind blockierte Polyurethan-Prepolymere erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reaktivsysteme, enthaltend

5

- A) die erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymere,
- B) mindestens ein organisches Amin mit mindestens zwei primären Aminogruppen,
- C) gegebenenfalls Oxirangruppen aufweisende Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine Oxirangruppe pro Molekül enthalten sowie
- D) gegebenenfalls Katalysatoren und/oder Additive.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Prepolymere zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergussmassen, Kompositen (Faserverbundwerkstoffe), Formteilen und Beschichtungen. Mögliche Anwendungsgebiete sind dabei insbesondere Korrosionsschutzbeschichtungen im Stahlwasserbau, Schiffsbau (z.B. Ballasttanks) und für Pipelines sowie Fußbodenbeschichtungen.

15

- 20 Geeignete Di- und Polyisocyanate (a) sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische organische Di- und Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen sowie Gemische davon. Beispiele für geeignete aliphatische Isocyanate sind Di- oder Triisocyanate wie z.B. Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) oder cyclische Systeme, wie z.B. 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) (Desmodur®W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) sowie ω,ω' -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H₆XDI). Bevorzugt geeignet sind aromatische Polyisocyanate wie z.B. 1,5-Naphthalendiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) bzw. Roh-MDI, Diisocyanatomethylbenzol (2,4- und 2,6-

25

30

Toluylendiisocyanat, TDI), insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und technische Gemische der beiden Isomeren sowie 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI).

5 Ein ganz besonders geeignetes aromatisches Diisocyanat ist 2,4-Toluylendiisocyanat sowie dessen technisches Gemisch aus 70 bis 90 % 2,4-Toluylendiisocyanat und 30 bis 10 % 2,6-Toluylendiisocyanat.

10 Ebenfalls geeignet im Sinne der Erfindung sind die an sich bekannten Folgeprodukte der genannten Isocyanate mit Biuret-, Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Uretion-, Allophanat und/oder Urethanstruktur.

15 Geeignete Polyetherpolyole (b) sind Polyetherpolyole des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 20 000, bevorzugt 1000 bis 12000, besonders bevorzugt 2000 bis 6000, mit einem Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalente pro Gramm Polyol, bevorzugt kleiner oder gleich 0,015 Milliäquivalente pro Gramm Polyol, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 0,01 Milliäquivalente pro Gramm Polyol (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69). Die Polyetherpolyole haben eine besonders enge Molekulargewichtsverteilung, d.h. eine Polydispersität (PD = M_w/M_n) von 1,1 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität $\geq 1,9$. Bevorzugt
20 weisen die genannten Polyetherpolyole eine Polydispersität von 1,1 bis 1,5 und eine OH-Funktionalität von größer 1,9 auf, besonders bevorzugt größer oder gleich 1,95 auf.

25 In Tabelle 1 sind beispielhaft einzelne geeignete Polyetherpolyole aufgeführt:

Tabelle 1

| | Acclaim® 1000 | Acclaim® 2200 | Acclaim® 3201 | Acclaim® 4200 | Acclaim® 6300 | Acclaim® 8200 | Acclaim® 12200 |
|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Physikalische Daten | | | | | | | |
| Molekular- gewicht | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 6000 | 8000 | 12000 |
| Funktionalität | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| Viskosität (25°C) | 70 | 335 | 620 | 980 | 1470 | 3000 | 5950 |
| Chemische Daten | | | | | | | |
| OH-Zahl (mg KOH/g) | 112 | 56 | 37 | 28 | 28 | 14 | 10 |
| Doppelbindungs- anteil (meq/g) | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 |
| Säurezahl (mg KOH/g) | 0,02 | 0,02 | 0,018 | 0,018 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |

Alle Acclaim®-Produkte sind bei der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, erhältlich.

5

Die Polyetherpolyole mit einem Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalente und besonders enger Molekulargewichtsverteilung, d.h. einer Polydispersität von 1,1 bis 1,5 und/oder einer OH-Funktionalität $\geq 1,9$ sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen, insbesondere unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalyse) herstellbar. Dies ist z.B. in der US-A 5158 922 (z.B. Beispiel 30) und EP-A 0 654 302 302 (S. 5, Z. 26 bis S. 6, Z. 32) beschrieben.

10

Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung der Polyetherpolyole sind beispielsweise einfache, niedermolekulare Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Starter-Moleküle. Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierung eingesetzt werden können.

15

20

- Bevorzugte Starter-Moleküle zur Herstellung der Polyetherpolyole durch Alkoxylierung, insbesondere nach dem DMC-Verfahren, sind insbesondere einfache Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3- und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie
- 5 niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren der nachstehende beispielhafte genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger modifizierter oder nicht modifizierter Alkohole.
- 10 Geeignete Blockierungsmittel c) sind mindestens eine phenolische OH-Gruppe aufweisende Kohlenwasserstoff-Harze und/oder gegebenenfalls substituierte Phenole. Bevorzugte Blockierungsmittel c) sind phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoff-Harze.
- 15 Phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoff-Harze (c), die zur Blockierung der Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethan-Prepolymere eingesetzt werden, sind prinzipiell bekannt und beispielhaft in Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band. 12, S. 539 bis 545, (Verlag Chemie, Weinheim 1976), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Band 12, S. 852
- 20 bis 869, (John Wiley & Sons, New York 1980) oder Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 7, S. 758 bis 782, (John Wiley & Sons, New York 1987) beschrieben. Beispiele für geeignete phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze (c) sind Cumaron-Inden-Harze, Petroleumharze oder Terpenharze.
- 25 Derartige, phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoff-Harze werden typischerweise hergestellt durch Copolymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der nachstehend genannten Art mit Phenol in Gegenwart von starken Säuren oder Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ. Geeignete ungesättigte Kohlenwasser-
- 30 stoffe zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren OH-funktionellen Kohlenwasserstoffharze sind die bei der Crackung von Naphtha oder Gasöl anfallenden

Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Buten, Butadien, Penten, Piperylen, Isopren, Cyclopentadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Dicyclopentadien, Methyldicyclopentadien, Inden oder Methylinden. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe eignen sich außerdem Terpenharze, wie beispielsweise α -Pinen, β -Pinen, Dipenten, D-Limonen oder Terpentin.

Die geeigneten Kohlenwasserstoff-Harze weisen einen Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 10,0 Gew.-% und bevorzugt einen Hydroxylgruppengehalt von 0,9 bis 9 Gew.-% auf. Besonders bevorzugt werden bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoff-Harze mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 3 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Die Herstellung der Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethan-Prepolymere erfolgt durch Umsetzung der Polyetherpolyole (b) mit überschüssigen Mengen der Di- oder Polyisocyanate (a) oder auch mit einem großen Überschuss der genannten Di- oder Polyisocyanate und anschließender Entfernung des überschüssigen Polyisocyanates, z.B. durch Dünnschichtdestillation. Bevorzugt liegt das Molverhältnis der OH-Gruppen des Polyetherpolyols zu den NCO-Gruppen des Di- oder Polyisocyanats zwischen 1:1,5 und 1:20, besonders bevorzugt zwischen 1:1,8 und 1:5 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1:1,95 und 1:2,05. Die Herstellung der PU-Prepolymere erfolgt im Allgemeinen bei 20 bis 140°C, bevorzugt bei 40 bis 100°C, gegebenenfalls unter der Verwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren, wie beispielsweise metallorganischen Verbindungen wie Zinn(II)-octoat, Dibutylzinn(II)diacetat, Dibutylzinn(II)dilaurat oder tertiären Aminen wie Triethylamin oder Diazabicyclooctan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyurethan-Prepolymere erfolgt durch Umsetzung der Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethan-Prepolymere mit den phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoff-Harzen und/oder gegebenenfalls substituierte Phenole (c) bei Temperaturen von 40°C bis 150°C, bevorzugt bei 50°C bis 100°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 90°C.

Die Menge der bei der Blockierungsreaktion eingesetzten Komponente (c) sollte zumindest 30 Mol-%, bevorzugt 50 Mol-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Mol-%, der Menge der zu blockierenden Isocyanatgruppen entsprechen. Ein geringer Überschuss an Blockierungsmittel kann zweckmäßig sein, um eine vollständige Reaktion aller Isocyanatgruppen zu gewährleisten. In der Regel beträgt der Überschuss nicht mehr als 20 Mol-%, bevorzugt nicht mehr als 15 Mol-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Mol-%, bezogen auf die zu blockierenden Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugt liegt die Menge der bei der Blockierungsreaktion eingesetzten Komponente (c) daher bei 95 Mol-% bis 110 Mol-%, bezogen auf die Menge der zu blockierenden Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers.

Die Blockierungsreaktion wird bevorzugt unter Mitverwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren, wie beispielsweise metallorganischen Verbindungen wie Zinn(II)octoat, Dibutylzinn(II)diacetat, Dibutylzinn(II)-laurat, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin oder tertiären Aminen wie Triethylamin oder Diazabicyclooctan oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en durchgeführt. Die Blockierungsreaktion kann gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel bzw. Lacklösungsmitteln wie beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Toluol, Xylol, aromatische oder (cyclo-) aliphatische Kohlenwasserstoffgemische oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel durchgeführt werden. Diese Lösemittel bzw. Lacklösemittel müssen dann im Anschluss an die Synthese zum Erhalt von lösemittelfreien Reaktivsystemen z.B. destillativ wieder abgetrennt werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Umsetzungen jedoch lösemittelfrei durchgeführt.

Die Zugabe der Komponenten kann sowohl bei der Herstellung der Isocyanatgruppenhaltigen Prepolymere als auch bei der Blockierung derselben in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe des Polyisocyanats zum vorge-

legten Polyetherpolyol (b) und schließlich die Zugabe der Blockierungs-Komponente (c). Dazu wird das Polyetherpolyol (b) in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und gegebenenfalls unter Rühren auf 40 bis 100°C erwärmt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird dann unter Rühren das Di- oder Polyisocyanat (a) zugegeben und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Gehalt des nach der gewählten Stöchiometrie zu erwartenden Polyurethan-Prepolymers erreicht oder geringfügig unterschritten ist. Zur Beschleunigung der Blockierungsreaktion wird dann ein geeigneter Katalysator, wie z.B. Dibutylzinn(II)dilaurat zugegeben, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung vor oder nach der Zugabe des Katalysators gegebenenfalls auf einen Wert zwischen 50 und 100°C eingestellt wird. Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur wird nun das Blockierungsmittel (c) zugegeben und die Reaktionsmischung solange erwärmt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen kleiner als 0,5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,1 Gew.-%, ist. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und gegebenenfalls noch mit einem Reaktionsstopper, wie z.B. Benzoylchlorid versehen.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Di- oder Polyisocyanat (a) in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und gegebenenfalls unter Rühren auf 40 bis 100°C erwärmt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird unter Rühren dann das Polyetherpolyol (a) zugegeben und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Gehalt des nach der gewählten Stöchiometrie zu erwartenden Polyurethan-Prepolymers erreicht oder geringfügig unterschritten ist. Die weitere Umsetzung erfolgt dann wie bereits beschrieben.

Geeignete Komponenten (B) zur Herstellung des Reaktivsystems, enthaltend die erfindungsgemäßen blockierten PU-Prepolymere sind Polyamine, die mindestens zwei primäre Aminogruppen pro Molekül und gegebenenfalls noch sekundäre Aminogruppen aufweisen und bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 60 bis 500 aufweisen. Geeignet sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, die isomeren Xylyldiamine, 1,2- und 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclo-

hexylmethan, 1,3-Diaminocyclopentan, 4,4'-Diaminodicyclohexylsulfon, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-1,3, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin oder
5 technisches Bisaminomethyltricyclodecan oder auch solche Polyamine, die neben mindestens zwei primären Aminogruppen noch sekundäre Aminogruppen aufweisen, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetramin.

10 Bevorzugt werden die Polyamine, insbesondere Diamine des genannten Molekulargewichtsbereichs, eingesetzt, die einen oder mehrere cycloaliphatische Ringe aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise 1,2- und 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,3-Diaminocyclopentan, 4,4'-Diaminodicyclohexylsulfon, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-1,3, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,3,5-trimethyl-
15 cyclohexylamin (Isophorondiamin), 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin oder technisches Bisaminomethyltricyclodecan.

Ebenfalls einsetzbar als Komponente (B) sind Addukte, die durch Umsetzung eines Überschusses der genannten Polyamine mit Epoxidharzen der nachstehend genannten
20 Art hergestellt werden.

Weiterhin einsetzbar als Komponente (B) sind Polyetheramine, die durch Umsetzung von Polyetherpolyolen mit Ammoniak hergestellt werden und beispielsweise von der Fa. Huntsman, USA unter dem Handelsnamen „Jeffamin®“ vertrieben werden.
25

Des Weiteren sind auch Polyamidharze als Komponente B) geeignet. Derartige Polyamidharze, zu denen die Polyaminoamide und die Polyaminoimidazoline gehören, werden z.B. von der Henkel KGaA unter dem Handelsnamen „Versamid®“ vertrieben.
30

Selbstverständlich ist es auch möglich Gemische der genannte Polyamine als Komponente (B) einzusetzen.

5 Komponente (C) sind Oxirangruppen-aufweisende Verbindungen. Geeignete Oxirangruppen-aufweisende Verbindungen sind Epoxidharze, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten. Beispiele für geeignete Epoxidharze sind Glycidylether von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Butandiol, Hexandiol, Glycerin, hydriertem Diphenylolpropan oder mehrwertigen Phenolen wie z.B. Resorcin, Diphenylolpropan-2,2 (Bisphenol A) Diphenylolmethan (Bisphenol F) oder
10 Phenol-Aldehyd-Kondensaten. Es können auch Glycidylester mehrwertiger Carbonsäuren, wie Hexahydrophthalsäure oder dimerisierte Fettsäure verwendet werden.

Bevorzugt ist der Einsatz von flüssigen Epoxidharzen auf Basis von Epichlorhydrin
15 und Diphenylolpropan-2,2 (Bisphenol A) oder Diphenylolmethan (Bisphenol F) oder deren Mischungen. Gegebenenfalls kann mit monofunktionellen Epoxidverbindungen die Viskosität der Mischungen gesenkt werden und dadurch die Verarbeitung verbessert werden. Beispiele hierfür sind aliphatische und aromatische Glycidylether wie Butylglycidylether, Phenylglycidylether oder Glycidylester wie Versäureglycidylester oder Epoxide wie Styroloxid oder 1,2-Epoxidodecan.
20

In den lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsystemen, enthaltend die erfindungsgemäßen blockierten PU-Prepolymeren, liegen im Allgemeinen pro Epoxidgruppe der Komponente (C) 0,4 bis 0,9, bevorzugt 0,5 bis 0,8 primäre Aminogruppen der Komponente (B) und 0,02 bis 0,6, bevorzugt 0,03 bis 0,5 blockierte Isocyanatgruppen der Komponente (A) vor.
25

Zur Herstellung von gebrauchsfertigen Mischungen können den Reaktivsystemen neben den Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel wie beispielsweise Füllstoffe, Lösungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Pigmente, Lösungsmittel, Reaktionsbeschleuniger oder Viskositätsregulatoren einver-
30

leibt werden. Beispielhaft genannt seien Reaktionsbeschleuniger wie Salicylsäure, Bis(dimethylaminomethyl)phenol oder Tris(dimethylaminomethyl)phenol, Füllstoffe wie Sand, Gesteinsmehl, Kieselsäure, Asbestmehl, Kaolin, Talkum, Metallpulver, Teer, Teerpech, Asphalte, Korkschrote, Polyamide, Weichmacher wie beispielsweise Phtalsäureester oder andere Viskositätsregulatoren wie beispielsweise Benzylalkohol.

Selbstverständlich kann der gebrauchsfertigen Mischung gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% eines Lösemittels oder Lacklösemittels der zuvor bereits beschriebenen Art für applikationstechnische Zwecke zugefügt werden. Sollte an dieser Stelle Lösemittel eingesetzt werden, kann auch bei einem eventuellen Einsatz von Lösemitteln während der Herstellung der erfindungsgemäßen PU-Prepolymere auf das Entfernen des Lösemittels verzichtet werden. Bevorzugt sind allerdings lösemittelfreie gebrauchsfertige Mischungen.

Die lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme, enthaltend die erfindungsgemäßen blockierten PU-Prepolymere, eignen sich zur Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergussmassen oder Formteilen auf allen Anwendungsgebieten, wo gute Haftung, Chemikalienfestigkeit, sowie hohe Schlag- und Stoßfestigkeit, verbunden mit guter Flexibilität und Elastizität gefordert werden. Besonders gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Systeme als Korrosionsschutzbeschichtungen. Insbesondere bei Belastung mit aggressiven Medien, wie beispielsweise bei der Ballasttank-Beschichtung zeichnen sich die Systeme durch eine gute Nasshaftung und eine gute Haftung unter Kothodenschutzbedingungen aus.

Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen blockierten Polyurethan-Prepolymere eine hervorragende Verträglichkeit mit den Komponenten B) und C), da die Reaktion von Epoxidharz/Amin und blockiertem Isocyanat/Amin so eingestellt werden kann, dass die Reaktivsysteme einen verträglichen Blend bei Raumtemperatur ergeben.

Beispiele**Vorbemerkung:**

Die in den Beispielen zur Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyurethan-Prepolymere eingesetzten Polyetherpolyole sind bei der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, erhältlich, und sind durch folgende Kennzahlen charakterisiert:

Tabelle 2:

| | Acclaim® 1000 | Acclaim® 2200 | Acclaim® 3201 | Acclaim® 4200 |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Physikalische Daten | | | | |
| Molekulargewicht | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
| OH-Funktionalität | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Viskosität (25°C) | 70 | 335 | 620 | 980 |
| Chemische Daten | | | | |
| OH-Zahl (mg KOH/g) | 112 | 56 | 37 | 28 |
| Gehalt ungesättigter Endgruppen (meq/g) | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 | ≤ 0,0070 |
| Säurezahl (mg KOH/g) | 0,02 | 0,02 | 0,018 | 0,018 |

Eingesetzte Materialien:

| Handelsname | chem. Bezeichnung | Hersteller |
|-----------------------------|---|--|
| Novares [®] LX 200 | Phenolisch modifiziertes Kohlenwasserstoff-Flüssigharz, Co-Polymerisat ungesättigter, aromatischer C ₉ -/C ₁₀ -Kohlenwasserstoffe; OH-Gehalt: 4 % | VFT AG, Duisburg, DE |
| Novares [®] LA 300 | Phenolisch modifiziertes Kohlenwasserstoff-Flüssigharz, Co-Polymerisat ungesättigter, aromatischer C ₉ -/C ₁₀ -Kohlenwasserstoffe; OH-Gehalt: 2 % | VFT AG, Duisburg, DE |
| D.E.R 358 | flüssiges Epoxidharz auf Basis Bisphenol A und Bisphenol F | Dow Plastics, Midland, USA |
| Perenol [®] E 8 | Additiv zur Entlüftung und Entschäumung | Cognis Deutschland GmbH&Co. KG, Düsseldorf, DE |
| Polypox [®] H 031 | modifiziertes cycloaliphatisches Polyamin | UPPC, Mietingen-Baltringen, DE |
| Laromin [®] C 260 | Bis(4-Amino-3-methylcyclohexyl)-methan) | BASF AG, Ludwigshafen, DE |

5 Vergleichsbeispiel 1:

a) *Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers unter Verwendung eines Polyetherpolyols, hergestellt durch basisch katalysierte Alkoxylierung:*

10 665,28 g eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 44, hergestellt durch basisch katalysierte, gleichzeitige Ethoxylierung und Propoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8) eines 2:1 Gemisches von Propylenglykol und Glycerin, werden mit 90,79 g 2,4-Diisocyanatotoluol und 0,04 g 2-Chlorpropionsäure solange bei 60°C prepolymerisiert,

bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,9 Gew.-% erreicht ist. Anschließend werden 243,93 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 4 Gew.-% (Novares® LX 200) zugesetzt, mit 0,07 g Dibutylzinn(II)dilaurat katalysiert und 10 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend werden 0,23 g Benzoylchlorid zugegeben. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanat-Prepolymer besitzt folgende Kenndaten:

10 blockierter NCO-Gehalt: 2,11 Gew.-%
Viskosität (23°C): 76500 mPa·s

b) Herstellung des Reaktivsystems:

15 20 g des Prepolymers aus a) werden mit 6,6 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethanamin, 20 g D.E.R 358, 0,2 g 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 0,4 g Ölsäure, 0,2 g Perenol® E 8 und 0,2 g Benzylalkohol innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen.

20 Nach einigen Stunden erhält man einen trüben und folglich inhomogenen Prüfkörper.

Bruchspannung: 20,3 MPa
Bruchdehnung: 32,1 %
Weiterreißwiderstand: 24,3 N/mm

25

Beispiel 1*a) Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 2200:*

5 605,53 g des Polyetherpolyols Acclaim® 2200 der OH-Zahl 56 werden mit 105,36 g
2,4-Diisocyanatotoluol und 0,04 g 2-Chlorpropionsäure solange bei 60°C prepoly-
merisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,58 Gew.-% erreicht ist.
Anschließend setzt man 289,11 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit
10 einem Hydroxylgruppengehalt von 4 Gew.-% (Novares® LX 200) zu, katalysiert mit
0,07 Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man
0,15 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat
mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%.
Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

15 blockierter NCO-Gehalt: 2,54 Gew.-%
Viskosität (23°C): 63000 mPas

b) Herstellung eines Reaktivsystems:

20 20 g des Prepolymers aus a) werden mit 6,74 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-di-
methanamin, 20 g D.E.R 358, 0,2 g 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 0,4 g
Ölsäure, 0,2 g Perenol® E 8 und 0,2 g Benzylalkohol innig verrührt. Die Mischung
wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man
25 einen transparenten, elastischen Kunststoff mit folgenden mechanischen Kennwerten:

Bruchspannung: 19,1 MPa
Bruchdehnung: 44,2 %
Weiterreißwiderstand: 30,6 N/mm

Mit dem erfindungsgemäßen Reaktivsystem gemäß Beispiel 1, erhält man im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 einen transparenten und folglich homogenen Kunststoff. Der im Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Kunststoff zeigt auch deutlich schlechtere mechanische Werte.

5

Beispiel 2

a) *Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 2200:*

10

908,29 g des Polyetherpolyols Acclaim® 2200 der OH-Zahl 56 werden mit 158,04 g 2,4-Diisocyanatotoluol und 2,6-Diisocyanatotoluol (80:20) solange bei 65°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,58 Gew.-% erreicht ist. Anschließend setzt man 433,66 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 4 Gew.-% (Novares® LX 200) zu, katalysiert mit 0,11 g Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man 0,23 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt gleich 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

20

blockierter NCO-Gehalt: 2,45 Gew.-%
Viskosität (23°C): 73000 mPas

25 b) *Herstellung eines Reaktivsystems:*

5 g des Prepolymers werden mit 1,53 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethanamin und D.E.R 358 innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man einen transparenten, elastischen Kunststoff.

30

Beispiel 3a) *Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 2200:*

5

10

496,57 g des Polyetherpolyols Acclaim® 2200 der OH-Zahl 56 werden mit 86,4 g 2,4-Diisocyanatotoluol und 0,04 g 2-Chlorpropionsäure solange bei 60°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,58 Gew.-% erreicht ist. Anschließend setzt man 417,03 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2 Gew.-% (Novares® LA 300) zu, katalysiert mit 0,07 g Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man 0,15 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende

15 Kenndaten:

blockierter NCO-Gehalt: 2,02 Gew.-%

Viskosität (23°C): 28000 mPas

20

b) *Herstellung eines Reaktivsystems:*

25

20 g des Prepolymers aus a) werden mit 6,62 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethanamin, 20 g D.E.R 358, 0,2 g 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 0,4 g Ölsäure, 0,2 g Perenol® E 8 und 0,2 g Benzylalkohol innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man einen leicht trüben, elastischen Kunststoff mit folgenden mechanischen Kenndaten:

Bruchspannung 19,3 MPa

Bruchdehnung: 44,2 %

30

Weiterreißwiderstand: 30,6 N/mm

Beispiel 4

a) *Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 1000 und Acclaim® 3201:*

5

10

15

223,14 g des Polyetherpolyols Acclaim® 1000 der OH-Zahl 112 und 74,38 g eines Polyetherpolyols Acclaim® 3201 der OH-Zahl 37 werden mit 86,28 g 2,4-Diisocyanatotoluol solange bei 60°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 5,43 Gew.-% erreicht ist. Anschließend setzt man 416,2 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2 Gew.-% (Novares® LA 300) zu, katalysiert mit 0,06 g Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man 0,12 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

blockierter NCO-Gehalt: 2,35 Gew.-%

Viskosität (23°C): 87000 mPas

b) *Herstellung eines Reaktivsystems:*

25

5 g des Prepolymers werden mit 1,66 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethanamin, 5 g D.E.R 358, innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man einen transparenten, elastischen Kunststoff einer Shore-A-Härte von 92.

Beispiel 5

Herstellung des blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 1000 und Acclaim® 4200:

5

226,67 g eines Polyetherpolyols Acclaim® 1000 der OH-Zahl 112 und 75,64 g eines Polyetherpolyols Acclaim® 4200 der OH-Zahl 28 werden mit 85,46 g 2,4-Diisocyanatotoluol solange bei 60°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 5,32 Gew.-% erreicht ist. Anschließend setzt man 412,23 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2 Gew.-% (Novares® LA 300 zu, katalysiert mit 0,06 g Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man 0,12 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

10

15

blockierter NCO-Gehalt: 2,34 Gew.-%

Viskosität (23°C): 81000 mPas

20

b) Herstellung eines Reaktivsystems:

5 g des Prepolymers werden mit 1,66 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethanamin, 5 g D.E.R 358, innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man einen transparenten, elastischen Kunststoff einer Shore-A-Härte von 95.

25

Beispiel 6*a) Herstellung des blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 1000:*

5 330,4 g des Polyetherpolyols Acclaim® 1000 der OH-Zahl 112 werden mit 114,98 g
2,4-Diisocyanatotoluol solange bei 60°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-
Gehalt von 6,23 Gew.-% erreicht ist. Anschließend setzt man 554,62 g eines handels-
üblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2 Gew.-%
(Novares® LA 300) zu, katalysiert mit 0,07 g Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10
10 Stunden bei 80°C. Anschließend werden 0,15 g Benzoylchlorid zugegeben. Nach
dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der
NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte
Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

15 blockierter NCO-Gehalt: 2,65 Gew.-%
Viskosität (23°C): 56000 mPas

b) Herstellung eines Reaktivsystems:

20 20 g des Prepolymers werden mit 6,75 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethan-
amin, 20 g D.E.R 358, 0,4 g Ölsäure, 0,2 g Perenol® E 8 und 0,2 g Benzylalkohol
innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen.
Nach einigen Stunden erhält man einen leicht trüben, elastischen Kunststoff mit
folgenden Kenndaten:

25 Bruchspannung: 20,8 MPa
Bruchdehnung: 46,3 %
Weiterreißwiderstand: 32,4 N/mm

Beispiel 7*a) Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 3201:*

5 949,13 g des Polyetherpolyols Acclaim® 3201 der OH-Zahl 37 werden mit 110 g 2,4-Diisocyanatotoluol und 0,04 g Chlorpropionsäure solange bei 60°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,52 Gew.-% erreicht ist. Anschließend setzt man 140,18 g Isononylpenol zu, katalysiert mit 0,08 g Dibutylzinn(II)dilaurat und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man 0,18 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

blockierter NCO-Gehalt: 2,25 Gew.-%
15 Viskosität (23°C): 43100 mPas

b) Herstellung eines Reaktivsystems:

20 5 g des Prepolymers werden mit 1,52 g Octahydro-4.7-methanoinden-1.5-dimethanamin und 5 D.E.R 358, innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man einen transparenten hochelastischen Kunststoff einer Shore-A-Härte von 82.

25 Beispiel 8*a) Herstellung eines blockierten Polyurethan-Prepolymers mit Acclaim® 2200:*

30 880,22 g des Polyetherpolyols Acclaim® 2200 der OH-Zahl 56 werden mit 145,5 g 2,4-Diisocyanatotoluol und 0,04 g Chlorpropionsäure solange bei 60°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 3,24 Gew.-% erreicht ist. Anschließend

setzt man 174,28 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol (Ionol) mit einen Hydroxylgruppengehalt von 7,73 Gew.-% zu, katalysiert mit 0,08 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und rührt 10 Stunden bei 80°C. Anschließend setzt man 0,18 g Benzoylchlorid zu. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Nach der NCO-Titration ist der NCO-Gehalt kleiner 0,2 Gew.-%. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

blockierter NCO-Gehalt: 2,77 Gew.-%
Viskosität (23°C): 117000 mPas

b) Herstellung des Reaktivsystems:

5 g des Prepolymers werden mit 2,1 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 0,05 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und 5 g D.E.R 358 innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden bei 40°C erhält man einen transparenten, hochelastischen Kunststoff einer Shore-A-Härte von 85,2.

c) Herstellung eines weiteren Reaktivsystems:

40 g des Prepolymers werden mit 2,44 g Polypox® H 031, 1 g 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin innig verrührt. Die Mischung wird in einer Schichtdicke von 3 mm ausgegossen. Nach einigen Stunden erhält man einen transparenten, elastischen Kunststoff einer Shore-A-Härte von 85.

Beispiel 9

Herstellung von Reaktivsystemen mit Laromin® C 260:

Je 10 g der nach Beispiel 1-8 hergestellten, blockierten Polyurethan-Prepolymere, werden mit je 0,05 g Perenol® E 8 und 0,05 g 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyri-

midin unter Rühren vermischt. Danach werden jeweils 0,4, 0,6 bzw. 0,8 g Laromin[®] C 260 unter Rühren zugegeben und die Reaktivmischung dann 3 Tage bei Umgebungstemperatur stengelassen. In allen Fällen werden transparente, homogene, gut ausgehärtete und elastische Kunststoffe erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von blockierten Polyurethan-Prepolymeren durch Umsetzung von

5

- a) ein oder mehreren Di- oder Polyisocyanaten mit
- b) ein oder mehreren Polyetherpolyolen, die einen Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalenten pro Gramm Polyol, (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69), eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,1 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität von größer oder gleich 1,9 aufweisen,

10

zu einem NCO-funktionellen Polyurethan-Prepolymer und anschließender Blockierung der NCO-Gruppen mit

15

- c) mindestens einem phenolische OH-Gruppen aufweisendes Kohlenwasserstoff-Harz und/oder einem gegebenenfalls substituierten Phenol.

20

2. Blockierte Polyurethan-Prepolymere erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.

3. Blockierte Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein aromatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch aromatischer Polyisocyanate ist.

25

4. Blockierte Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ein Polyetherpolyol mit einer Polydispersität von 1,1 bis 1,5 und einer OH-Funktionalität von größer 1,9 ist.

30

5. Blockierte Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) eine OH-Funktionalität von größer oder gleich 1,95 aufweist.
- 5 6. Blockierte Polyurethan-Prepolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoff-Harze mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sind.
- 10 7. Blockierte Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoff-Harze mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% sind.
- 15 8. Reaktivsysteme, enthaltend
 - A) Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 2,
 - B) mindestens ein organisches Amin mit mindestens zwei primären Aminogruppen,
 - 20 C) gegebenenfalls Oxirangruppen aufweisende Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine Oxirangruppe pro Molekül enthalten sowie
 - D) gegebenenfalls Katalysatoren und/oder Additive.
- 25 9. Verwendung der blockierten Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergussmassen, Kompositen (Faserverbundwerkstoffe), Formteilen und Beschichtungen.
- 30 10. Verwendung der blockierten Polyurethan-Prepolymere gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Korrosionsschutzbeschichtungen im Stahlwasserbau, Schiffsbau und für Pipelines.

Raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft neue blockierte Polyurethan-Prepolymere ein Verfahren zu deren Herstellung und daraus hergestellte raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme und deren Verwendung.